

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017878

International filing date: 01 December 2004 (01.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-273472
Filing date: 21 September 2004 (21.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 9 月 2 1 日
Date of Application:

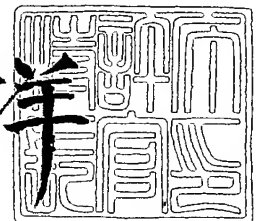
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 7 3 4 7 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 7 3 4 7 2]

出 願 人 株式会社カネカ
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 B040415
【提出日】 平成16年 9月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 33/10
C08J 5/18
C08L 33/24
C08F 8/32

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 - 8 株式会社カネカ 高砂工業所内
【氏名】 西村 公秀

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 - 8 株式会社カネカ 高砂工業所内
【氏名】 和田 一仁

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 - 8 株式会社カネカ 高砂工業所内
【氏名】 土井 紀人

【特許出願人】
【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 株式会社カネカ
【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

メタクリル酸エステル系重合体 (A) が、メタクリル酸アルキルエステル 50～99 重量%、アクリル酸アルキルエステル 0～49 重量%および芳香族ビニル単量体 1～50 重量%を含む単量体混合物を重合することにより得られ、

アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) が、アクリル酸アルキルエステル 50～100 重量%、およびメタクリル酸アルキルエステル 50～0 重量%を含む単量体混合物 (b) と、1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体を共重合することにより得られ、さらに、メタクリル酸エステル系重合体 (A) をアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (b) の存在下において重合することにより得られるメタクリル系樹脂組成物 (C) を、

イミド化剤で処理することにより改質されたイミド化メタクリル系樹脂組成物であって、

(1) 配向複屈折が $-0.1 \times 10^{-3} \sim 0.1 \times 10^3$ 、かつ

(2) ガラス転移温度が 120℃以上

であることを特徴とするイミド化メタクリル系樹脂組成物。

【請求項 2】

請求項 1 記載のイミド化メタクリル系樹脂組成物からなる成形体。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のイミド化メタクリル系樹脂組成物を成形してなるフィルム。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のフィルムを金属またはプラスチックに積層してなる積層品。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 イミド化メタクリル系樹脂組成物****【技術分野】****【0001】**

本発明は、配向複屈折が小さく、二次加工性（耐折曲げ性）に優れ、透明性および耐熱性が良好な熱可塑性樹脂に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、電子機器はますます小型化し、ノートパソコン、携帯電話、携帯情報端末などに代表されるように、軽量・コンパクトという特長を生かし、多様な用途で用いられるようになってきている。一方、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどのフラットパネルディスプレイの分野では画面の大型化に伴う重量増を抑制することも要求されている。

【0003】

上述のような電子機器をはじめとする、透明性が要求される用途においては、従来ガラスが使用されていた部材を透明性のが良好な樹脂へ置き換える流れが進んでいる。

【0004】

ポリメチルメタクリレートを代表とする種々の光学ポリマーは、ガラスと比較して成形性および加工性が良好で、割れにくく、さらに軽量、安価であるという特徴から、液晶ディスプレイや光ディスク、ピックアップレンズなどへの展開が検討され、一部実用化されている。しかしながら、光学ポリマーには、電子機器用途にて要求されている配向複屈折が大きいという課題がある。

【0005】

さらに、液晶ディスプレイ用部材など、用途の展開に従って、光学ポリマーは透明性に加え、耐熱性も求められるようになってきている。ポリメチルメタクリレートやポリスチレンは透明性が良好であり、価格も比較的安価である特徴は有しているものの、耐熱性が低いため、このような用途においては適用範囲が制限される。

【0006】

ポリメチルメタクリレートの耐熱性を改善する方法として、メチルメタクリレートとシクロヘキシルマレイミドを共重合させる方法が実用化されている。ただし、当該方法によれば、高価なモノマーであるシクロヘキシルマレイミドを用いるために、耐熱性を向上させようとするほど得られる共重合体が高価になるという課題がある。

【0007】

一方、押出機中において、ポリメチルメタクリレート（特許文献1参照）やメチルメタクリレート-スチレン共重合体（特許文献2～5参照）に一級アミンを処理することにより、メチルメタクリレート中のメチルエステル基をイミド化させてイミド系樹脂を得ることが提案されている。これらの樹脂は、透明性および耐熱性が良好であると記載されている。特に、メチルメタクリレート-スチレン共重合体を原料とするイミド系樹脂は、イミド化の反応率に加え、共重合体ゆえにその組成比が任意に制御できるために、ポリメチルメタクリレートを原料とするイミド系樹脂より幅広い特徴を有することが期待できる。しかしながら、これらの方法で得られた樹脂は、非常に脆いために、二次加工性（耐折曲げ性）に劣る課題がある。

【特許文献1】 米国特許4, 246, 374号

【特許文献2】 米国特許4, 727, 117号

【特許文献3】 米国特許4, 954, 574号

【特許文献4】 米国特許5, 004, 777号

【特許文献5】 米国特許5, 264, 483号

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

従って、配向複屈折が小さく、二次加工性（耐折曲げ性）、透明性および耐熱性に優れ

た熱可塑性樹脂が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究の結果、特定組成のメタクリル系樹脂組成物に一級アミンを処理する方法により得られる、特定のイミド化の反応率を有するイミド化メタクリル系樹脂組成物が、配向複屈折が小さく、二次加工性（耐折曲げ性）、透明性および耐熱性に優れることを見出し、本発明に至った。

【0010】

すなわち、本発明は、

メタクリル酸エステル系重合体（A）が、メタクリル酸アルキルエステル50～99重量%、アクリル酸アルキルエステル0～49重量%、および芳香族ビニル単量体1～50重量%を含む単量体混合物を重合することにより得られ、

アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）が、アクリル酸アルキルエステル50～100重量%、およびメタクリル酸アルキルエステル50～0重量%を含む単量体混合物（b）と、該単量体混合物（b）100重量部に対して、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体を共重合することにより得られ、さらに、メタクリル酸エステル系重合体（A）をアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（b）の存在下において重合することにより得られるメタクリル系樹脂組成物（C）を、

イミド化剤で処理することにより改質されたイミド化メタクリル系樹脂組成物であって、

（1）配向複屈折が $-0.1 \times 10^{-3} \sim 0.1 \times 10^3$ 、かつ

（2）ガラス転移温度が120℃以上

であることを特徴とするイミド化メタクリル系樹脂組成物（請求項1）、

請求項1記載のイミド化メタクリル系樹脂組成物からなる成形体（請求項2）、

請求項1に記載のイミド化メタクリル系樹脂組成物を成形してなるフィルム（請求項3）

および、

請求項3に記載のフィルムを金属またはプラスチックにラミネートしてなる積層品（請求項4）

に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の光学用イミド化メタクリル系樹脂組成物は、配向複屈折が小さく、二次加工性（耐折曲げ性）、透明性および耐熱性に優れる熱可塑性樹脂であることから、レンズ、液晶ディスプレイ用部材等の光学機器や自動車ヘッドライトカバー、計器カバー、サンルーフ等の車両用光学部品などの多くの成形体への展開が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明において用いられるメタクリル酸エステル系重合体（A）は、メタクリル酸アルキルエステル50～99重量%、アクリル酸アルキルエステル0～49重量%および芳香族ビニル単量体1～50重量%を含む単量体混合物を少なくとも1段以上で重合させてなるものである。より好ましい単量体組成は、メタクリル酸アルキルエステル60～99重量%、アクリル酸アルキルエステル0～39重量%および芳香族ビニル単量体1～40重量%を含むものである。アクリル酸アルキルエステルが49重量%を超えると、得られるイミド化メタクリル系樹脂組成物から形成しうるフィルムの、耐薬品性、耐熱性および硬度が低下する傾向がある。芳香族ビニル単量体が50重量%を超えると、低配向複屈折を発現させるために必要なイミド化率が高くなり、得られるフィルムの透明性および加工性（耐折曲げ性）が悪化する傾向があり、芳香族ビニル単量体が1重量%に満たない場合には、低配向複屈折を発現させるために必要なイミド化率が低くなり、得られるフィルムの耐熱性が低下する傾向がある。

【0013】

本発明のメタクリル酸エステル系重合体（A）を構成するメタクリル酸アルキルエステ

ルは、重合反応性やコストの点から、アルキル基の炭素数が1～12であるものが好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。その具体例としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル等があげられ、これらの単量体は単独で使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0014】

本発明のメタクリル酸エステル系重合体(A)を構成するアクリル酸アルキルエステルは、重合反応性やコストの点からアルキル基の炭素数が1～12であるものが好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。その具体例としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等があげられ、これらの単量体は1種で使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0015】

本発明のメタクリル酸エステル系重合体(A)を構成する芳香族ビニル単量体は、ビニルトルエン、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル誘導体等があげられ、これらの単量体は単独で使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0016】

また、本発明のメタクリル酸エステル系重合体(A)には、必要に応じて、メタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルと共重合可能なエチレン系不飽和単量体を共重合してもかまわない。共重合可能なエチレン系不飽和単量体としては、例えば、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カルシウム等のアクリル酸およびその塩、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸グリシジル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアクリル酸アルキルエステル誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カルシウム等のメタクリル酸およびその塩、メタクリルアミド、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸アルキルエステル誘導体等があげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0017】

本発明において用いられるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)は、アクリル酸アルキルエステル50～100重量%およびメタクリル酸アルキルエステル50～0重量%を含む単量体混合物(b)および、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体からなる混合物を、少なくとも1段以上で共重合させてなるものである。より好ましい単量体混合物(b)組成は、アクリル酸アルキルエステル60～100重量%およびメタクリル酸アルキルエステル40～0重量%を含むものである。メタクリル酸アルキルエステルが50重量%を超えると、得られるイミド化メタクリル系樹脂組成物から形成しうるフィルムの二次加工性(耐折曲げ性)が低下する傾向がある。

【0018】

また、本発明のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)は、必要に応じて、メタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルと共重合可能なエチレン系不飽和単量体を共重合してもかまわない。

【0019】

本発明のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)は、1分子あたり2個以上の非共役な反応性二重結合を有する多官能性単量体が共重合されているため、得られる重合体が架橋弾性を示す。また、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の重合時に反応せずに残った一方の反応性官能基(二重結合)がグラフト交叉点となって、一定割合のメタクリル酸エステル系共重合体(A)が、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)にグラ

フト化される。このことにより、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) が、メタクリル酸エステル系共重合体 (A) 中に不連続かつ均一に分散する。

【0020】

本発明において用いられる多官能性単量体としては、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジビニルアジペート、ジビニルベンゼンエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレートおよびジプロピレングリコールジアクリレート等があげられる。これらの多官能性単量体は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0021】

本発明のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) で用いられるアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルおよびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体の具体例は、前記メタクリル酸エステル系重合体 (A) に使用したものがあげられる。

【0022】

本発明において用いられるメタクリル系樹脂組成物 (C) は、メタクリル酸エステル系重合体 (A) を、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) の存在下において重合することにより得られる。

【0023】

本発明において用いられるメタクリル系樹脂組成物 (C) の製造方法は特に限定されず、公知の乳化重合法、乳化-懸濁重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法などが適用可能であるが、乳化重合法が特に好ましい。

【0024】

アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) およびメタクリル酸エステル系共重合体 (A) の重合における開始剤としては、公知の有機系過酸化物、無機系過酸化物、アゾ化合物などの開始剤を使用することができる。具体的には、例えば、 t -ブチルヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、パーオキシマレイン酸 t -ブチルエステル、クメンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物や、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、さらにアゾビスイソブチロニトリル等の油溶性開始剤も使用される。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの開始剤は亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート、アスコルビン酸、ヒドロキシアセトン酸、硫酸第一鉄、硫酸第一鉄とエチレンジアミン四酢酸2ナトリウムの錯体などの還元剤と組み合わせた通常のレドックス型開始剤として使用してもよい。

【0025】

前記有機系過酸化物は、重合系にそのまま添加する方法、単量体に混合して添加する方法、乳化剤水溶液に分散させて添加する方法など、公知の添加法で添加することができるが、透明性の点から、単量体に混合して添加する方法あるいは乳化剤水溶液に分散させて添加する方法が好ましい。

【0026】

また、前記有機系過酸化物は、重合安定性、粒子径制御の点から、2価の鉄塩等の無機系還元剤および／またはホルムアルデヒドスルホキシル酸ソーダ、還元糖、アスコルビン酸等の有機系還元剤と組み合わせたレドックス系開始剤として使用するのが好ましい。

【0027】

前記乳化重合に使用される界面活性剤にも特に限定はなく、通常の乳化重合用の界面活性剤であれば使用することができる。具体的には、例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の陰イオン性界面活性剤や、アルキルフェノール類、脂肪族アルコール類とプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとの反応生成物等の非イオン性界面活性剤等が示される。これらの界面活性剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。更に要すれば、アルキルアミン塩等の陽イオン性界面活性剤を使用してもよい。

【0028】

得られたメタクリル系樹脂組成物（C）ラテックスは、通常の凝固、洗浄および乾燥の操作により、または、スプレー乾燥、凍結乾燥などによる処理により、樹脂組成物（C）が分離、回収される。

【0029】

本発明のイミド化メタクリル系樹脂組成物は、メタクリル系樹脂組成物（C）を、公知の技術を用いてイミド化することにより得られる。

【0030】

すなわち、（1）押出機などを用い、熔融状態にあるメタクリル系樹脂組成物（C）をイミド化剤と反応させたり（熔融混練法）、（2）メタクリル系樹脂組成物（C）を溶解できる、イミド化反応に対して非反応性溶媒を用いて、溶液状態のメタクリル系樹脂組成物（C）にイミド化剤を添加する（バッチ式反応）ことにより、得られる。

【0031】

本発明に用いる押出機としては、単軸押出機、二軸押出機あるいは多軸押出機等があげられるが、原料ポリマー（メタクリル系樹脂組成物（C））に対するイミド化剤の混合を促進できる押出機としては、特に二軸押出機が好ましい。二軸押出機には非噛合い型同方向回転式、噛合い型同方向回転式、非噛合い型異方向回転式、噛合い型異方向回転式が含まれる。二軸押出機の中では、なかでも、噛合い型同方向回転式は、高速回転が可能であり、原料ポリマー（メタクリル系樹脂組成物（C））に対するイミド化剤の混合を促進できるので好ましい。これらの押出機は、単独で用いても、直列につないでも構わない。

【0032】

本発明における押出機中でのイミド化とは、例えば、原料であるメタクリル系樹脂組成物（C）を押出機の原料投入部から投入し、該樹脂を熔融させ、シリンダ内を充填させた後、添加ポンプを用いてイミド化剤を押出機中に注入することにより、押出機中でイミド化反応を進行させるものである。

【0033】

本発明の押出機中でのイミド化は、押出機中での反応ゾーンの温度（樹脂温度）を180℃～270℃にて行うことが好ましく、さらに200～250℃にて行うことがより好ましい。反応ゾーンの温度（樹脂温度）が180℃未満では、イミド化反応がほとんど進行せず、耐薬品性および耐熱性が低下する傾向にある。反応ゾーン温度が270℃を超えると、樹脂の分解が著しくなることから、得られるイミド化メタクリル系樹脂組成物から形成しうるフィルムの耐折り曲げ性が低下する傾向がある。ここで、押出機中での反応ゾーンとは、押出機のシリンダにおいて、イミド化剤の注入位置から樹脂吐出口（ダイス部）までの間の領域をいう。

【0034】

押出機の反応ゾーン内での反応時間を長くすることにより、イミド化を進行させることができる。押出機の反応ゾーン内の反応時間は10秒より長くするのが好ましく、さらには30秒より長くするのがより好ましい。10秒以下の反応時間ではイミド化がほとんど進行しない。

【0035】

押出機での樹脂圧力は、通常、大気圧～50MPaの範囲内であり、さらには1MPa～30MPaの範囲内が好ましい。1MPa以下ではイミド化剤の溶解性が低く、反応の

進行が抑えられる傾向がある。また、30MPa以上では通常の押出機の機械耐圧の限界である。

【0036】

また、本発明に用いる押出機には、未反応のイミド化剤や副生物を除去するために、大気圧以下に減圧可能なベント孔を装着することが好ましい。

【0037】

本発明のイミド化には、押出機の代わりに、例えば、住友重機械（株）製のバイボラックのような横型二軸反応装置やスーパーブレンダーのような縦型二軸攪拌槽などの高粘度対応の反応装置も好適に使用できる。

【0038】

本発明のバッチ式反応におけるバッチ式反応槽（圧力容器）は、原料ポリマーを溶解した溶液を加熱、攪拌でき、イミド化剤を添加できる構造であれば特に制限ないが、反応の進行によりポリマー溶液の粘度が上昇することもあり、攪拌効率が良好なものがよい。例えば、住友重機械（株）製の攪拌槽マックスブレンダーなどを例示することができる。イミド化反応に対する非反応性溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の脂肪族アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クロロトルエン、エーテル系化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また少なくとも2種を混合したものであってもよい。これらの中で、トルエン、およびトルエンとメチルアルコールとの混合溶媒が好ましい。

【0039】

本発明で使用されるイミド化剤は、メタクリル系樹脂組成物（C）をイミド化することができれば特に制限されないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、i-プロピルアミン、n-ブチルアミン、i-ブチルアミン、t-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン等の脂肪族炭化水素基含有アミン、アニリン、トリイジン、トリクロロアニリン等の芳香族炭化水素基含有アミン、シクロヘキシルアミン等などの脂環式炭化水素基含有アミンが挙げられる。また、尿素、1,3-ジメチル尿素、1,3-ジエチル尿素、1,3-ジプロピル尿素的の如き加熱により、これらのアミンを発生する尿素系化合物を用いることもできる。これらのイミド化剤のうち、コスト、物性の面からメチルアミン、シクロヘキシルアミンが好ましい。また、常温にてガス状のメチルアミンなどは、メタノールなどのアルコール類に溶解させた状態で使用してもよい。

【0040】

本発明においては、メタクリル系樹脂組成物をイミド化剤によりイミド化する際には、イミド化を進行させ、かつ過剰な熱履歴による樹脂の分解、着色などを抑制するために、反応温度は150～400℃の範囲で行うのが好ましく、180～320℃がより好ましく、200～280℃がさらに好ましい。

【0041】

本発明におけるイミド化剤の添加量は、必要な物性を発現するためのイミド化メタクリル系樹脂組成物のイミド化率によって決定される。

【0042】

本発明においては、イミド化メタクリル系樹脂組成物のイミド化率は、低配向複屈折の発現を前提として、メタクリル系樹脂組成物（C）中の芳香族ビニル単量体の重量%との相関により決定される。すなわち、メタクリル系樹脂組成物（C）中の芳香族ビニル単量体組成（重量%）が大きくなると、イミド化メタクリル系樹脂組成物の配向複屈折は負の側へ大きくなり、一方、メタクリル系樹脂組成物（C）のイミド化率が大きくなると、配向複屈折は正の側へ大きくなることから、メタクリル系樹脂組成物（C）中の芳香族ビニル単量体組成（重量%）およびイミド化メタクリル系樹脂組成物（C）のイミド化率を最適化することにより、イミド化メタクリル系樹脂組成物の低配向複屈折が発現される。

【0043】

イミド化メタクリル系樹脂組成物のイミド化率は、5～95%が好ましく、5～70%

がより好ましい。イミド化率が5%未満であると、得られるフィルムの耐熱性が低下する傾向があり、イミド化率が95%を越えると、得られるフィルムの透明性および加工性が悪化する傾向がある。

【0044】

イミド化メタクリル系樹脂組成物のガラス転移温度は120℃以上であることが好ましく、130℃以上であることがより好ましい。ガラス転移温度が120℃未満であると、高温環境下での樹脂の溶融等により得られる成形体もしくはフィルムにゆがみなどが生じ易く、安定した光学的特性が得られない傾向がある。

メタクリル系樹脂組成物(C)をイミド化剤によりイミド化する際には、一般に用いられる酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤などの耐候性安定剤や、触媒、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、収縮防止剤、抗菌・脱臭剤等を、単独または2種以上組み合わせて、本発明の目的が損なわれない範囲で添加してもよい。また、これらの添加剤は、イミド化メタクリル系樹脂組成物を成形加工する際に添加することも可能である。

【0045】

本発明のイミド化メタクリル系樹脂組成物は、実質的に配向複屈折を有さないことを特徴としている。配向複屈折とは、イミド化メタクリル系樹脂組成物から得られた成形体に対し、所定の温度および所定の延伸倍率にて延伸した場合に発現する複屈折のことをいう。本明細書中では、特に断わりのない限り、イミド化メタクリル系樹脂組成物のガラス転移温度+5℃の温度で、100%延伸した場合に発現する複屈折のことをいう。

【0046】

ここで、配向複屈折(Δn)は、延伸軸方向の屈折率(n_x)および、それと直行する軸方向の屈折率(n_y)から、次式

$$\Delta n = n_x - n_y$$

で定義される。

【0047】

本発明においては、配向複屈折は、 $-0.1 \times 10^{-3} \sim 0.1 \times 10^{-3}$ であることが好ましく、 $-0.01 \times 10^{-3} \sim 0.01 \times 10^{-3}$ であることがより好ましい。配向複屈折が上記の範囲外の場合、応力変化や温度変化などの環境の変化に対して、成形加工時に複屈折を生じやすく、安定した光学的特性が得られない傾向がある。

【0048】

本発明で得られるイミド化メタクリル系樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形などの各種プラスチック加工法によって様々な成形品に加工できる。

【0049】

本発明で得られるイミド化メタクリル系樹脂組成物は、特にフィルムとして有用であり、例えば、通常の溶融押出法であるインフレーション法やTダイ押出法、あるいはカレンダー法、更には溶剤キャスト法等により良好に加工される。また、必要に応じて、イミド化メタクリル系樹脂組成物からフィルムを成形する際、フィルム両面をロールまたは金属ベルトに同時に接触させることにより、特に、ガラス転移温度以上の温度に加熱したロールまたは金属ベルトに同時に接触させることにより、表面性のより優れたフィルムを得ることも可能である。また、目的に応じて、フィルムの積層成形や二軸延伸によるフィルムの改質も可能である。

【0050】

また、本発明のメタクリル系樹脂組成物(C)には、必要に応じて、ポリグルタルイミド、無水グルタル酸ポリマー、ラクトン環化メタクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン系樹脂、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等を配合することも可能である。ブレンドの方法は特に限定されず、公知の方法を用いることが可能である。

【0051】

本発明のイミド化メタクリル系樹脂組成物より得られたフィルムは、金属、プラスチッ

クなどに積層して用いることができる。積層の方法としては、鋼板などの金属板に接着剤を塗布した後、金属板にフィルムを載せて乾燥させ貼り合わせるウエットラミネートや、ドライラミネート、エキストルージョンラミネート、ホットメルトラミネートなどが挙げられる。

【0052】

プラスチック部品にフィルムを積層する方法としては、フィルムを金型内に配置しておき、射出成形にて樹脂を充填するフィルムインサート成形、ラミネートインジェクションプレス成形や、フィルムを予備成形した後金型内に配置し、射出成形にて樹脂を充填するフィルムインモールド成形などがあげられる。

【0053】

本発明のイミド化メタクリル系樹脂組成物から得られる成形品としては、例えば、カメラやVTR、プロジェクター用の撮影レンズやファインダー、フィルター、プリズム、フレネルレンズなどの映像分野、CDプレイヤーやDVDプレイヤー、MDプレイヤーなどの光ディスク用ピックアップレンズなどのレンズ分野、CDプレイヤーやDVDプレイヤー、MDプレイヤーなどの光ディスク用の光記録分野、液晶用導光板、偏向子保護フィルムや位相差フィルムなどの液晶ディスプレイ用フィルム、表面保護フィルムなどの情報機器分野、光ファイバ、光スイッチ、光コネクタなどの光通信分野、自動車ヘッドライトやテールランプレンズ、インナーレンズ、計器カバー、サンルーフなどの車両分野、眼鏡やコンタクトレンズ、内視鏡用レンズ、滅菌処理に必要な医療用品などの医療機器分野、道路透光板、ペアガラス用レンズ、採光窓やカーポート、照明用レンズや照明カバー、建材用サイジングなどの建築・建材分野、電子レンジ調理容器（食器）、家電製品のハウジング、玩具、サングラス、文房具などに使用可能である。他方、本発明のイミド化メタクリル系樹脂組成物から得られるフィルムのラミネート積層品としては、自動車内外装材、日用雑貨品、壁紙、塗装代替用途、家具や電気機器のハウジング、ファクシミリなどのOA機器のハウジング、床材、電気または電子装置の部品、浴室設備などに使用することができる。

【実施例】

【0054】

つぎに、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。以下の製造例、実施例および比較例中の「部」は重量部、「%」は重量%を表す。略号は、それぞれ下記の物質を表す。

BA：アクリル酸ブチル

MMA：メタクリル酸メチル

AlMA：アリルメタクリレート

CHP：クメンハイドロパーオキサイド

tDM：ターシャリドデシルメルカプタン。

【0055】

なお、以下の実施例および比較例で測定した物性の各測定方法は、次のとおりである。

(1) イミド化率の測定

得られた生成物のペレットをそのまま用い、SensIR Technologies社製TravelIRを用いて、室温にてIRスペクトルを測定した。得られたスペクトルより、 1720 cm^{-1} のエステルカルボニル基に帰属される吸収強度に対する、 1660 cm^{-1} のイミドカルボニル基に帰属される吸収強度の比から、イミド化率を求めた。ここで、イミド化率とは、全カルボニル基中のイミドカルボニル基の占める割合をいう。

【0056】

(2) ガラス転移温度 (T_g)

得られた生成物10mgを用いて、示差走査熱量計(DSC、(株)島津製作所製、DSC-50型)を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定し、中点法により決定した。

【0057】

(3) 配向複屈折

得られたイミド化メタクリル系樹脂組成物を塩化メチレンに溶解（樹脂濃度 25 wt %）した後、PET フィルム上に塗布し、70℃からイミド化メタクリル系樹脂の T_g まで 5℃/5min の条件にて昇温し、該 T_g にて 12 Hr 放置の条件にて乾燥してフィルム（厚み約 50 μm）を作製した。

得られたフィルムから、幅 50 mm × 長さ 150 mm のサンプルを切り出し、該 T_g + 5℃の温度にて、長さ方向に延伸倍率 100% で一軸延伸して、延伸フィルムを作成した。得られた一軸延伸フィルムの長さ方向の中央部から 35 mm × 35 mm の試験片を切り出した。

得られた試験片を、位相差測定装置（王子計測機器製、KOBRA-21ADH）を用い、温度 23 ± 2℃ および湿度 50 ± 5% にて、波長 590 nm および入射角 0° の条件で位相差を測定した。

位相差測定値を、ミットヨ製デジマティックインジケーターを用いて測定した試験片の厚みで割った値を、配向複屈折とした。

【0058】

(4) 透明性

得られたイミド化メタクリル系樹脂組成物を、T ダイ付き 40 ミリ φ 押出機を用いてダイス温度 260℃ で成形し、厚み 100 μm のフィルムを得た。得られたフィルムに対し、JIS K6714 に準じ、温度 23℃ ± 2℃ および湿度 50% ± 5% にて、ヘイズ値を測定した。

【0059】

(5) 二次加工性（耐折曲げ性）

(4) と同様の方法にて得られたフィルムを 180 度折り曲げて、折り曲げ部の変化を目視で評価した。

○：割れが認められない

×：割れが認められる

【0060】

（製造例 1）メタクリル系樹脂組成物の製造

攪拌機付き 8 L 重合装置に、以下の物質を仕込んだ。

脱イオン水	200 部
ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム	0.25 部
ソディウムホルムアルデヒドスルフォキシレート	0.15 部
エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム	0.005 部
硫酸第一鉄	0.0015 部

重合機内を窒素ガスで十分に置換し実質的に酸素のない状態とした後、内温を 60℃ にし、表 1 中 (1) に示した単量体混合物 (B) < すなわち、BA 70% および MMA 30% からなる単量体混合物 100 部に対し、A1MA 3 部および CHP 0.2 部からなる単量体混合物 > 30 部を 10 部/時間の割合で連続的に添加し、添加終了後、さらに 0.5 時間重合を継続し、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) を得た。重合転化率は 99.5% であり、平均粒子径は 800 Å であった。

その後、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム 0.3 部を仕込んだ後、内温を 60℃ にし、表 1 中 (1) に示した単量体混合物 (A) < すなわち、BA 27%、MMA 70% および スチレン 3% からなる単量体混合物 100 部に対し、tDM 0.3 部および CHP 0.4 部からなる単量体混合物 > 70 部を 10 部/時間の割合で連続的に添加し、さらに 1 時間重合を継続し、メタクリル系樹脂組成物を得た。重合転化率は 99.0% であった。得られたラテックスを塩化カルシウムで塩析、凝固し、水洗、乾燥して樹脂粉末 (1) を得た。

さらに、40 ミリ φ ベント付き単軸押出機を用いてシリンダ温度を 230℃ に設定して溶融混練を行い、ペレット化した。

【0061】

(製造例 2 ~ 7)

製造例 1 と同様に重合を行い、凝固、水洗、乾燥して得られた樹脂粉末 (2) ~ (7) を、40 ミリ φ ベント付き単軸押出機を用いてペレット化した。

【0062】

【表 1】

		メタクリル系樹脂組成物 (C)						
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
メタクリル酸 エステル系 重合体 (A)	重量部	70	80	90	80	80	70	80
	BA (%)	27	5	5	0	0	0	10
	MMA (%)	70	90	90	90	80	40	90
	St (%)	3	5	5	10	20	60	0
	tDM (部)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	CHP (部)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
アクリル酸 エステル系 架橋弾性体 粒子 (B)	重量部	30	20	10	20	20	30	20
	BA (%)	70	90	90	90	90	90	90
	MMA (%)	30	10	10	10	10	10	10
	AjMA (部)	3.0	3.0	2.0	1.0	1.0	3.0	3.0
	CHP (部)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20

【0063】

(実施例 1)

15 mm φ 噛合い型同方向回転式二軸押出機を用い、メタクリル系樹脂組成物を製造物 (1) とし、イミド化剤をメチルアミンとして、下記のように、イミド化メタクリル系樹脂組成物を製造した。

メタクリル系樹脂組成物 (C) を、メタクリル系樹脂組成物を押出機のホッパーから吐出量 1.5 kg/時間の条件にて投入し、230℃に設定したニーディング・ゾーンに充填させた後、液添ポンプを用いてイミド化剤をメタクリル系樹脂組成物に対して 10 重量部注入した。反応後の副生成物および過剰のイミド化剤をベント口の圧力を -0.02 MPa に減圧して脱揮した。押出機出口に設置したダイスから吐出された樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザにてペレット化した。

【0064】

(実施例 2 ～ 5 および比較例 1 ～ 3)

メタクリル系樹脂組成物の種類、または、イミド化剤の種類および供給量を表 2 に示したように変更した以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0065】

得られたイミド化メタクリル系樹脂組成物の種々の特性を評価し、その結果をイミド化メタクリル系樹脂のイミド化率と併せて、表 2 に示した。

【0066】

【表 2】

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
メタクリル系 樹脂組成物 (C)		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(5)
St (%)		3	5	5	10	20	60	0	20
イミド化剤	種	メチルアミン	メチルアミン	シクロヘキシル アミン	シクロヘキシル アミン	シクロヘキシル アミン	メチルアミン	メチルアミン	シクロヘキシル アミン
	重量部	7	10	10	15	40	60	3	70
イミド化率 (%)		20	30	30	45	65	90	10	95
ガラス転移温度 (°C)		125	135	135	150	170	185	110	180
配向複屈折 ($\times 10^{-3}$)		-0.02	-0.04	0.05	0.03	0.03	0.08	0.05	2.53
透明性: ヘイズ (%)		0.4	0.5	0.5	0.5	0.6	12.5	0.6	4.04
二次加工性 (耐折曲げ性)		○	○	○	○	○	×	○	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光学ポリマーとして、配向複屈折が低く、かつ、二次加工性（耐折曲げ性）、透明性および耐熱性に優れ、安価な熱可塑性樹脂が求められていた。

【解決手段】 芳香族ビニル単量体を含む特定組成のメタクリル系樹脂組成物に対して一級アミンを処理する方法により得られる、特定のイミド化反応率を有するイミド化メタクリル系樹脂組成物が、配向複屈折が小さく、二次加工性（耐折曲げ性）、透明性および耐熱性に優れることを見出した。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 2 7 3 4 7 2

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

2 0 0 4 年 9 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

株式会社カネカ